

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Ян Лили

на тему «Нанокристаллические материалы на основе WO_3 для газовых сенсоров»

по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела»

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа Ян Лили посвящена способам получения нанокристаллических материалов на основе WO_3 , характеристике поверхности, изучению физико-химических и химических свойств, способам их модификации с целью установления ключевых закономерностей между структурой, составом образца и аналитическими характеристиками (чувствительностью, селективностью, воспроизводимостью) газовых сенсоров. Химические сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов широко используются для мониторинга качества воздуха в жилых и производственных помещениях, контроля производственных выбросов токсичных и взрывоопасных веществ в атмосферу, контроля физиологического состояния человека и качества продуктов питания. Оксид вольфрама WO_3 является одним из наиболее изученных полупроводниковых оксидов в связи с его электрохромными и фотохромными свойствами. Основным недостатком химических сенсоров на основе полупроводниковых оксидов, в том числе оксида вольфрама, является их низкая селективность. Молекулы газов, близкие по окислительно-восстановительным свойствам (окислители – акцепторы электронов, восстановители – окисляющиеся на поверхности оксида хемосорбированным кислородом) вносят неразличимые вклады в формирование сенсорного сигнала. Учитывая, что химические сенсоры используются для анализа состояния окружающей среды сложного состава в присутствии большого числа нетоксичных примесей, проблема селективности является ключевой во всех сферах применения сенсоров. Одним из наиболее эффективных методов повышения селективности газовых сенсоров является химическое модифицирование поверхности полупроводниковых оксидов. Этот подход подразумевает направленное изменение адсорбционной и реакционной способности путем создания на поверхности WO_3 специфических активных центров. Реализуется это введением добавок: кластеров или наночастиц благородных металлов и их оксидов Au , PdO , RuO_2 . Создание селективного сенсорного материала возможно только на основе результатов исследования влияния кластеров благородных металлов на концентрацию активных центров на поверхности высокодисперсного WO_3 . Сложность исследования активных центров вызвана, прежде всего, лабильностью поверхности высокодисперсного оксида вольфрама, исследование необходимо проводить с использованием методов *in situ*

в реальных условиях, т.е. при контролируемой температуре в атмосфере, содержащей целевые газы. Результаты исследований концентрации активных центров на поверхности высокодисперсного WO_3 в зависимости от типа модификатора позволят дать практические рекомендации по выбору состава и условий получения высокодисперсного оксида вольфрама для селективных газовых сенсоров.

В свете вышесказанного цель диссертации Ян Лили, состоящую в определении условий синтеза и получении высокодисперсных материалов на основе WO_3 , обладающих чувствительностью к основным загрязнителям воздуха, и установление закономерностей влияния каталитических добавок PdO_x и RuO_y на концентрацию активных центров и реакционную способность оксида вольфрама, можно считать *актуальной, научно и практически значимой*.

Для достижения поставленной цели автором были поставлены и решены задачи: определение условий получения высокодисперсных WO_3 , WO_3/Pd , WO_3/Ru , а также вольфрамата висмута Bi_2WO_6 , с контролируемыми параметрами микроструктуры полупроводникового оксида и размерами кластеров модификаторов; установление закономерностей изменения кристаллической структуры, микроструктуры, состава поверхности полученных материалов в зависимости от условий синтеза и термообработки; определение влияния модификаторов (PdO_x и RuO_y) на концентрацию активных центров и реакционную способность WO_3 ; определение сенсорных свойств материалов WO_3 , WO_3/Pd , WO_3/Ru , Bi_2WO_6 при детектировании NO_2 , CO , H_2S , NH_3 , летучих органических соединений.

Диссертация Ян Лили изложена на 148 страницах компьютерной верстки и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, выводов и списка литературы. В работе приведены 90 рисунков и 7 таблиц, а также библиографические описания 181 работы отечественных и зарубежных авторов.

Во введении приведены обоснование актуальности темы проведенного исследования, сформулирована цель и задачи исследования, а также положения, составляющие научную новизну и практическую значимость работы. Также представлены положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы состоит из пяти основных разделов. В первом и втором разделах описаны кристаллическая структура, строение поверхности, электрофизические свойства WO_3 и Bi_2WO_6 . В третьем разделе рассмотрены общие принципы функционирования полупроводниковых газовых сенсоров и основные параметры, используемые при оценке их работы. В четвертом и пятом разделах представлены сенсорные свойства WO_3 и Bi_2WO_6 , соответственно, обсуждены процессы, отвечающие за формирование сенсорного отклика при детектировании газов, рассмот-

рено влияние модификаторов и условий синтеза на взаимодействие указанных материалов с различными газами.

Экспериментальная часть посвящена синтезу и модификации материалов на основе WO_3 , а также методам их исследования. В работе использован набор методов исследования, направленных на: определение условий получения материалов: термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ-ДСК); определение состава и микроструктуры материалов: рентгеновская дифракция (РД), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), высокоугловая темнопольная сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (HAADF-STEM), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (EDX), низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС); определение активных центров на поверхности материалов: ИК-Фурье спектроскопия, термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2), термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД- NH_3), спектроскопия электронного резонанса (ЭПР); исследование сенсорных свойств материалов: *in situ* измерения электропроводности при взаимодействии с газами NO , NO_2 , CO , NH_3 , H_2S , этанол, формальдегид, ацетон; исследование взаимодействия материалов с газами: *in situ* ИК-спектроскопия (DRIFT).

В *результатах и обсуждении* изучен фазовый состав материалов на основе нанокристаллического WO_3 , немодифицированных и модифицированных палладием и рутением, продемонстрирована зависимость размера частиц и удельной площади поверхности получаемых материалов от условий проведения синтеза. Определены условия синтеза: нанокристаллического WO_3 с контролируемым размером кристаллических зерен 8-35 нм и удельной площадью поверхности 2-35 $\text{м}^2/\text{г}$; нанокристаллического WO_3 , модифицированного кластерами PdO_x и RuO_y ; нанокристаллического Bi_2WO_6 , сформированного из пластинок толщиной 10-20 нм. Показано, что при повышении температуры отжига удельная площадь поверхности резко уменьшается, и увеличивается размер области когерентного рассеяния WO_3 . Добавление модификатора не влияет на удельную площадь поверхности. Максимальная удельная площадь поверхности наблюдается материалов на основе WO_3 , отожжённого при 300 °С (25-32 $\text{м}^2/\text{г}$). Установлено, что модифицирование добавками PdO_x или RuO_y не влияет на кристалличность оксида вольфрама. Изучен механизм взаимодействия и влияния модификатора на сенсорные свойства материалов, определяемые активными центрами на поверхности, а именно кислотными, окислительными центрами и гидратно-гидроксильным слоем на поверхности чистого и модифицированного WO_3 . В данной работе были исследованы сенсорные свойства

чистого и модифицированного WO_3 по отношению к газам NO_2 , NO , CO , NH_3 , H_2S , CH_4 . Показано, что по отношению к NO_2 наибольшей чувствительностью обладает немодифицированный WO_3 , введение RuO_y и PdO_x приводит к увеличению сенсорного отклика по отношению к NH_3 и CO соответственно.

Аналогичное исследование было проведено для материалов на основе нанокристаллического Bi_2WO_6 . Показано, что во всех образцах Bi_2WO_6 с молярным отношением $\text{Bi}:\text{W} = 2:1$ единственной кристаллической фазой является фаза Bi_2WO_6 с орторомбической структурой. Тип прекурсора вольфрама и дополнительный отжиг не влияют на формирование конечной кристаллической фазы. Установлено, что образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ с молярным отношением $\text{Bi}:\text{W} = 1:1$, в основном, состоит из орторомбической фазы Bi_2WO_6 , однако на дифрактограмме также определяется малоинтенсивный пик, свидетельствующий о присутствии моноклинной фазы $\gamma\text{-WO}_3$ (ICDD 43-1035). Анализ состава методом рентгеновской флуоресценции подтвердил катионный состав образцов Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ как $\text{Bi}:\text{W} = 2:1$ и $1:1$ соответственно. Таким образом, образец $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-WO}_3$ содержит эквимоллярные количества Bi_2WO_6 и WO_3 . Выявлено, что по сравнению с WO_3 , вольфрамат висмута Bi_2WO_6 характеризуется меньшей концентрацией центров W^{5+} , что приводит к практически полной потере чувствительности по отношению к электронному акцептору NO_2 . При этом Bi_2WO_6 демонстрирует более высокий сигнал при детектировании газов-восстановителей, в том числе летучих органических соединений.

Заключение и выводы полностью соответствуют положениям выносимым на защиту и отражают общее содержание работы.

Работа обладает *несомненной научной новизной*. Впервые определена концентрация активных центров на поверхности высокодисперсного оксида вольфрама, определено влияние каталитических добавок на состав поверхности WO_3 . Установлены корреляции между температурой обработки в ходе синтеза и параметрами микроструктуры, составом поверхности, преобладающей формой хемосорбированного кислорода на поверхности WO_3 . С использованием *in situ* ИК спектроскопии определены процессы, ответственные за формирование сенсорного отклика высокодисперсного WO_3 по отношению к NO_2 и NO , WO_3/Pd и WO_3/Ru по отношению к CO и NH_3 . Впервые определена концентрация активных центров на поверхности Bi_2WO_6 , установлено влияние условий синтеза (соотношения $\text{Bi}:\text{W}$, тип прекурсора вольфрама, термическая обработка) на состав поверхности и сенсорные свойства Bi_2WO_6 при детектировании NO_2 , CO , H_2S , NH_3 , летучих органических соединений. С использованием *in situ* ИК спектроскопии определены процессы, ответственные за формирование сенсорного отклика Bi_2WO_6 по отношению к этанолу.

Работа обладает *практической значимостью*. В ней предложены способы получения нанокристаллического WO_3 , модифицированных материалов WO_3/Pd и WO_3/Ru , представляющих практический интерес для детектирования оксидов азота (NO , NO_2), CO и NH_3 на уровне предельно допустимых концентраций.

К работе имеется *ряд вопросов и замечаний непринципиального характера*:

1. Хотелось бы увидеть в работе оценку воспроизводимости и стабильности сенсорного сигнала для материалов на основе WO_3 , как немодифицированного, так и модифицированного, в процессе их получения, хранения и эксплуатации.

2. В дополнение к первому замечанию: при повышении температуры уже на стадии регистрации отклика сенсора от различных веществ, то есть в процессе измерения, меняется ли структура материалов и их физико-химические свойства (активные центры, дефекты структуры, площадь поверхности)?

3. В работе приведены сравнительные данные по чувствительности отклика сенсоров при определении различных веществ NO , NO_2 , CO , NH_3 , этанола, ацетона, формальдегида, на основании которых делается вывод о специфичности сенсора в зависимости от состава материала и условий регистрации отклика. Можно ли высказать предположения о взаимном влиянии веществ и влиянии матрицы образцов при определении указанных аналитов в реальных объектах?

4. В работе приведено некорректное определение предела обнаружения.

Приведенные замечания и предложения не снижают общего сугубо положительного впечатления по работе. Диссертация прошла прекрасную апробацию на конференциях различного уровня, результаты опубликованы в 3 статьях в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 02.00.21 – химия твердого тела. Автореферат и указанные работы полностью отражают содержание диссертации.

Исходя из вышеизложенного, считаю, что диссертация Ян Лили «Нанокристаллические материалы на основе WO_3 для газовых сенсоров», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела», является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в определении условий синтеза и получении высокодисперсных материалов на основе WO_3 , обладающих чувствительностью к основным загрязнителям воздуха, установлении закономерностей влияния каталитических добавок PdO_x и RuO_y на концентрацию активных центров и реакционную способность оксида вольфрама.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ян Лили заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

доцент кафедры аналитической химии химического факультета

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Веселова Ирина Анатольевна



11 декабря 2020 г.

Контактные данные:

Тел.: +7(916)1767748, E-mail: irina.veselova@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

02.00.02 – аналитическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Тел: +7(495) 9393346, E-mail: irina.veselova@mail.ru

